

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239438

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08K 7/08
C01B 35/12
C08L 63/00
// C09D163/00

(21)Application number : 11-039204

(71)Applicant : SHIKOKU CHEM CORP

(22)Date of filing : 17.02.1999

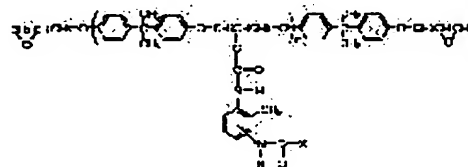
(72)Inventor : SHIRAKAWA YUKITATSU
SUNAZAKI SHINICHI
NAGAFUNE MASANORI

(54) ALUMINUM BORATE WHISKER AND EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

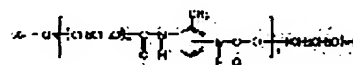
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition capable of forming coating films which have improved surface hardness and high adhesion to metallic substrates, by incorporating in an epoxy resin an aluminum borate whisker the surface of which is covered by an epoxy resin urethane prepolymer reaction product.

SOLUTION: The epoxy resin urethane prepolymer reaction product is composed of a reaction product of a bisphenol-A epoxy resin, toluene diisocyanate and polyethylene glycol. Preferably, it is a compound given by formula I. In formula I, X is a group given by formula II, wherein $20,000 \geq n \geq 1$, $20,000 \geq m \geq 10$, and $20,000 \geq l \geq 0$. The aluminum borate whisker has a fiber diameter of 0.05–10 μm and a fiber length of 2–500 μm , and is represented by the formula: $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ or $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. The epoxy resin urethane prepolymer reaction product is used in the proportion of 0.05–20 pts.wt. to 100 pts.wt. of the aluminum borate whisker.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

JP-A-2000-239438

published on September 5, 2000

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239438

(P2000-239438A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 K 7/08		C 0 8 K 7/08	4 J 0 0 2
C 0 1 B 35/12		C 0 1 B 35/12	C 4 J 0 3 8
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z
// C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-39204

(22) 出願日 平成11年2月17日 (1999.2.17)

(71) 出願人 000180302

四国化成工業株式会社

香川県丸亀市土器町東八丁目537番地 1

(72) 発明者 白川 往立

香川県善通寺市稲木町262番地 5

(72) 発明者 砂崎 慎一

香川県丸亀市北平山町 2 丁目 8 番15号

(72) 発明者 長船 昌則

香川県仲多度郡多度津町葛原890番地 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホウ酸アルミニウムウイスカ及びこれを用いたエポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

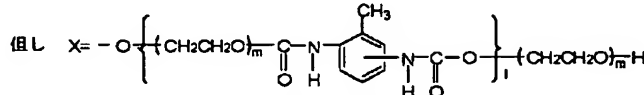
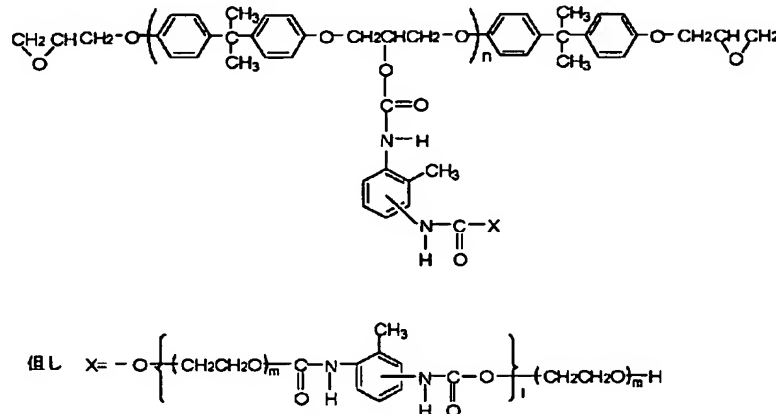
【課題】 高い表面硬度と金属基材との密着性に優れた塗料用途に適するエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆したホウ酸アルミニウムウイスカを調製し、前記ウイスカをエポキシ樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆したことを特徴とするホウ酸アルミニウムウイスカ。

【請求項2】 エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応*



但し $X = -O-(CH_2CH_2O)_m-NH-C(=O)-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-NH-C(=O)-O-(CH_2CH_2O)_m-H$

$20000 \geq n \geq 1, 20000 \geq m \geq 10, 20000 \geq l \geq 0$

【請求項3】 エポキシ樹脂に表面がエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆されたホウ酸アルミニウムウイスカを配合したことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆したホウ酸アルミニウムウイスカ、及びこれを配合してなるエポキシ樹脂組成物に関するものであり、表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物で被覆したホウ酸アルミニウムウイスカを配合することによって特に塗布基材に対する密着性、薄膜の表面硬度を改善したものであって、内外装用塗料、電気絶縁用塗料、内面コーティング用塗料、防食塗料、防音防振塗料、耐油、耐薬品塗料、錆止め塗料、船底塗料等において有効なものである。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は電気特性、機械特性、耐湿性等に優れた熱硬化性樹脂であり塗料、注型材、接着剤等の幅広い用途に使用されている。一般に樹脂組成物には機械的強度、剛性、表面硬度、耐熱性の向上を目的として無機質充填剤が配合され、特に表面硬度や表面平滑性の向上を目的とする場合には、硬度が高く且つ比較的繊維長の短いウイスカを充填剤として配合する事が知られている【例えば特開平2-55757号、特開平5-32818号、特開平5-234423号公報】。

【0003】しかしながら、エポキシ樹脂に表面未処理のウイスカを配合した樹脂組成物は、金属基材に塗布した硬化塗膜の表面硬度がウイスカの充填量と共に向上するものの、基材と硬化塗膜の密着性が逆に低下する欠点があり、基材に対する密着性を改善のため、ウイスカの

* 物として下記の構造式で示される化合物を用いたことを特徴とする請求項1に記載のホウ酸アルミニウムウイスカ。

【化1】

20 表面にシランカップリング剤などを展着して改質する試みも行われているが、未だ実用に供し難い状態にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はエポキシ樹脂の表面硬度を改善し且つ金属基材に対する塗膜の密着性を高め、塗料用途として好適なエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等はこのような事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ホウ酸アルミニウムウイスカの表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆することによって所期の目的が達成できることを見出し、本発明を完遂するに至った。

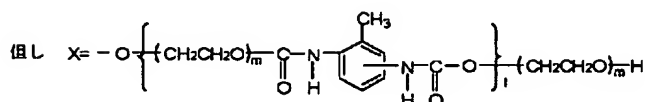
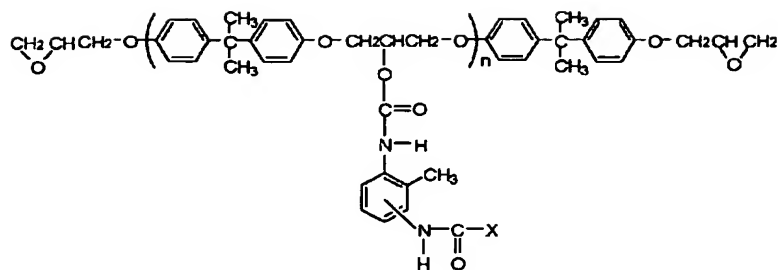
【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施において使用される代表的なホウ酸アルミニウムウイスカは、その大きさが繊維径0.05~10μm、繊維長2~500μmであって、化学式9Al₂O₃・2B₂O₃、あるいは2Al₂O₃・B₂O₃で表されるものであり、その表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆したものである。

【0007】本発明の実施において使用するエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トルエンジイソシアネート、ポリエチレングリコールの反応物で構成され、これらに他の反応物が混合されたものであっても差し支えない。代表的なエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物としては、化2で示される構造式を持つものが挙げられ、本品は(株)シキボウから商品名「エボリカR105」として市販されているものである。

【0008】

【化2】


$$20000 \geq n \geq 1, 20000 \geq m \geq 10, 20000 \geq l \geq 0$$

【０００９】本発明の実施において使用するエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物は、ホウ酸アルミニウムウイスカ１００重量部に対して０．０５～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部の範囲にすべきである。前記割合において、エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物の被覆量が０．０５重量部を下廻ると硬化塗膜と金属基材との密着性が低下し、また、２０重量部を超えると処理ウイスカの流動性が低下し、作業性が著しく悪くなる。

【0010】ホウ酸アルミニウムウイスカ表面をエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物によって被覆する方法としては、(1)エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物が可溶な溶媒にホウ酸アルミニウムウイスカを分散させたスラリーを調製し、これにエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物を添加し、固液分離した後に乾燥する方法、(2)ホウ酸アルミニウムウイスカと溶媒からなるスラリーを遠心分離機等で固液分離したのち、エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物を溶媒に溶かした溶液を湿った分離ケーキにふりかけた後に乾燥する方法、(3)ミキサー内で乾いた状態もしくは湿った状態のホウ酸アルミニウムウイスカを流動させ、エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物を溶媒に溶かした溶液を添加、乾燥する方法が適している。

【 0 0 1 1 】 本発明のエポキシ樹脂組成物を製造するに当っては硬化剤あるいは硬化剤と硬化促進剤を含むエポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して、エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物で表面被覆されたホウ酸アルミニウムウイスカを 2 ～ 5 0 重量部の割合で配合すべきである。前記配合割合において、表面改質されたホウ酸アルミニウムウイスカの使用量が 2 重量部を下廻ると樹脂組性物の表面硬度が低下し、また 5 0 重量部を超えると樹脂組成物の熔融粘度が極めて大きくなり、作業性が悪くなると共に樹脂組成物と金属基材との密着性が低下する。

【００１２】本発明の実施において使用するエポキシ樹

脂は特に限定されるものではなく、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。また所望に応じてウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキド変性エポキシ樹脂を用いてもよい。これらエポキシ樹脂は単独、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0013】本発明のエポキシ樹脂組成物には、加熱によってエポキシ樹脂を三次元化させるために必要な硬化剤を配合する。使用される硬化剤としては無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系化合物、ジエチルアミノプロピルアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルアミン、トリエチレントラミン等のアミン系化合物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5ジヒドロキシメチルイニダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、ポリアミド化合物、ジシアンジアミド及びその誘導体、有機酸ヒドラジド等が挙げられる。これらの硬化剤の種類および配合量は前述のエポキシ樹脂の種類および使用条件に応じて適宜選択するのであり、単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて併用してもよい。

【００１４】また本発明のエポキシ樹脂組成物には、その性能を低下させない範囲で充填材、硬化促進剤、難燃剤、有機溶媒、反応性希釈剤、レベリング剤、潤滑剤、分散剤、沈降防止剤、染料、顔料、防錆剤、腐食防止剤

等の安定化剤を配合することができる。

【0015】エポキシ樹脂にエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物で表面被覆されたホウ酸アルミニウムウイスカ、硬化剤及びその他の添加剤を調合する方法としては、サンドクлайドミル、ロールミル、ニーダー等を用い、常法により均一に混合すればよい。このようにして調製されたエポキシ樹脂組成物は、基材上に薄く塗布し、所定の温度に加熱して硬化させればよい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において使用した原材料は次のとおりである。エポキシ樹脂〔油化シェル（株）製、商品名「エビコート828」〕、ジシアンジアミド〔油化シェル（株）製、商品名「DICY 7」、中心粒径7 μ m〕、2-ヘプタデシルイミダゾール〔四国化成工業（株）製、商品名「キュアゾールC17Z」〕、コロイダルシリカ〔日本アエロジル（株）製、商品名「エロジル300番」〕、エポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物〔（株）シキボウ製、商品名「エボリカR105」、（固形分40%水溶液）〕ホウ酸アルミニウムウイスカ〔四国化成工業製、商品名「アルボレックスM20」、化学式 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 、（表面未処理品）、径0.5~1 μ m、長さ10~30 μ m〕、ホウ酸アルミニウムウイスカ〔四国化成工業製、商品名「アルボレックスYS2」、化学式 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 、（エポキシシラン処理品）、径0.5~1 μ m、長さ10~30 μ m〕、ホウ酸アルミニウムウイスカ〔四国化成工業製、商品名「アルボレックスYS3A」、化学式 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 、（アミノシラン処理品）、径0.5~1 μ m、長さ10~30 μ m〕、チタン酸カリウムウイスカ〔大塚化学製、商品名「ティスモン」、径0.1~0.5 μ m、長さ10~100 μ m〕、マイカ〔（株）レブコ製、商品名「M-400」、平均粒径10 μ m〕、熔融シリカ〔（株）デンカ製、商品名「SF-20」、平均粒径10 μ m〕

【0017】〔実施例1〕表面未処理のホウ酸アルミニウムウイスカ「アルボレックスM20」5000gを水50lに分散させたスラリーを遠心分離機にて固液分離し、分離機内のケーキにエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物「エボリカR105」1000gをふりかけながら遠心脱液処理し、ケーキをかき取った後100℃にて24時間乾燥して表面がエポキシ樹脂ウレタンプレポリマー反応物にて被覆されたホウ酸アルミニウムウイスカを得た。

【0018】〔実施例2~4〕ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型液状エポキシ樹脂（商品名「エビコート828」）100重量部に対して硬化剤としてジシアンジアミド（商品名「DICY 7」）を7重量部、硬化促進剤として2-ヘプタデシルイミダゾール（商品

名「キュアゾールC17Z」）を2重量部、コロイダルシリカ（商品名「エロジル300番」）を1重量部の割合で加え、攪拌式混合機にて均一に混合したものをベース樹脂とした。このベース樹脂100重量部に対して実施例1にて得られたホウ酸アルミニウムウイスカを5重量部、10重量部及び20重量部の割合でそれぞれ加え、3本ロールミルで均一に混練してエポキシ樹脂組成物を調製した。これらの組成物を各々ペーパーフィルムアプリケーションターを用いて金属試験基板（JIS G3141）に塗布し、190℃で1時間加熱硬化させ、膜厚15~25 μ mの硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の鉛筆硬度をJIS K5400の手掻法で試験し、基板との密着性をJIS K5400の基盤目テープ法で評価した。また、密着性については煮沸水中で処理したものも合わせて評価した。これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0019】〔実施例5〕前記実施例において使用したベース樹脂100重量部に対して、実施例1にて得られたホウ酸アルミニウムウイスカ10重量部、マイカ10重量部を前記実施例と同様な方法によって配合し、これを前記と同条件で処理し、硬化塗膜を調製し評価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0020】〔実施例6〕前記において使用したベース樹脂100重量部に対して、実施例1にて得られたホウ酸アルミニウムウイスカ10重量部、熔融シリカ10重量部を配合し、以下前記と同条件で処理し、得られた硬化塗膜を評価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0021】〔比較例1〕前記において使用したベース樹脂のみを用い、これを実施例2と同条件で処理し、得られた硬化塗膜を評価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0022】〔比較例2〕実施例4において、実施例1のホウ酸アルミニウムウイスカの代わりに表面未処理のホウ酸アルミニウムウイスカ「アルボレックスM20」を配合し、実施例4と同条件で処理し、得られた硬化塗膜を評価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0023】〔比較例3〕実施例4において、実施例1のホウ酸アルミニウムウイスカの代わりにエポキシシランカップリング剤で表面改質されたホウ酸アルミニウムウイスカ「アルボレックスYS2」を配合し、実施例4と同条件で処理し、得られた硬化塗膜を評価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0024】〔比較例4〕実施例4において、実施例1のホウ酸アルミニウムウイスカの代わりにアミノシランカップリング剤で表面改質されたホウ酸アルミニウムウイスカ「アルボレックスYS3A」を配合し、実施例4と同条件で処理し、得られた硬化塗膜を評価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0025】〔比較例5～7〕実施例4において、実施例1のホウ酸アルミニウムウイスカの代わりにチタン酸カリウムウイスカ、マイカ、熔融シリカを各々配合し、それを実施例4と同様に処理し、得られた硬化塗膜を評*

* 価したところ、これらの試験結果は表1に示すとおりであった。

【0026】

〔表1〕

		実 施 例					比 較 例							
		2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	
配 合	ベース樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	本発明のウイシ	5	10	20	10	10								
	7A6' レックス M20							20						
	7A6' レックス YS2								20					
	7A6' レックス YS3A									20				
	チン酸カリウムのウイシ										20			
	マイカ				10							20		
	熔融シリカ					10							20	
硬 化 塗 膜 特 性	鉛筆 硬 度	すり傷の 場合	4H	6H	7H	5H	6H	H	7H	7H	6H	3H	4H	4H
		塗膜破れ の場合	>8H	>8H	>8H	>8H	>8H	3H	>8H	>8H	>8H	6H	>8H	>8H
	密着性 (評価点数)	空 温	9	9	9	9	9	9	9	9	9	6	8	9
		煮沸後 2 時間	9	9	8	6	8	9	6	4	5	3	4	4
		煮沸後 4 時間	8	8	8	4	6	7	4	4	4	2	2	0
		煮沸後 8 時間	8	7	7	4	4	6	2	2	2	1	0	0

【0027】表中の本発明ウイスカは、実施例1において表面処理されたホウ酸アルミニウムウイスカ、アルボレックスM20は表面が処理されていないホウ酸アルミニウムウイスカ、アルボレックスYS2はエポキシシランカップリング剤によって表面処理されたホウ酸アルミニウムウイスカ、アルボレックスYS3Aはアミノシランカップリング剤によって表面処理されたホウ酸アルミニウムウイスカを示す。

【0028】これらの試験結果によれば、表面をエポキシ樹脂ウレタンポリマー反応物によって被覆したホウ酸アルミニウムウイスカを配合したエポキシ樹脂の塗膜硬化物は、優れた密着性と鉛筆硬度を有するものと認められた。

【0029】さらに実施例5、6のエポキシ樹脂ウレタ

30 ンブレポリマー反応物によって被覆したホウ酸アルミニウムウイスカをマイカまたは熔融シリカと併用して配合したエポキシ樹脂塗膜硬化物は、比較例6、7のマイカまたは熔融シリカのみを添加したエポキシ樹脂塗膜硬化物に比べて、明らかに密着性と鉛筆硬度の両特性を向上させるものであった。

【0030】

40 【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂ウレタンポリマー反応物によって被覆したホウ酸アルミニウムウイスカは、エポキシ樹脂に配合して使用するとエポキシ樹脂組成物の密着性と鉛筆硬度の両特性が向上した塗膜が得られるので、内外装用塗料、電気絶縁用塗料、内面コーティング用塗料、防食塗料、防音防振塗料、耐油、耐薬品塗料、錆止め塗料、船底塗料等として有効である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CD021 CD031 CD051 CD061
CD121 CD131 CD181 DK006
FA066 FB266 GH01
4J038 DB021 DB071 DB091 DB131
DB151 DB251 DB261 DB381
DB441 DB471 HA476 KA15
KA19 NA11 NA12 PB02 PB07
PB09